

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①1 DE 37 11 549 A 1

②1 Aktenzeichen: P 37 11 549.9  
②2 Anmeldetag: 6. 4. 87  
④3 Offenlegungstag: 15. 10. 87

⑤1 Int. Cl. 4:  
C 04 B 28/20

C 04 B 22/14  
C 04 B 22/06  
C 04 B 18/14  
C 04 B 24/24  
C 04 B 24/38  
C 04 B 32/02  
C 04 B 14/38  
C 04 B 16/06  
// C 04 B 28/20

DE 37 11 549 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
04.04.86 JP P 61-76701 07.11.86 JP P 61-263651

⑦1 Anmelder:  
Ube Industries, Ltd., Ube, Yamaguchi, JP

⑦4 Vertreter:  
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,  
8000 München

⑦2 Erfinder:  
Kobayashi, Waichi, Ube, Yamaguchi, JP; Otaka,  
Satoshi, Yamaguchi, JP; Uchiyama, Hideo; Nakata,  
Toshihiro; Sadatani, Tetsuya, Ube, Yamaguchi, JP

⑤4 Leichtgewichtiger Calciumsilicat-Gegenstand

Es wird ein verbesserter leichtgewichtiger Calciumsilicat-Gegenstand mit hoher mechanischer Festigkeit, welcher Verstärkungsfasern und ein polymeres Bindemittel enthält, beschrieben. Die Verbesserung besteht in der Verwendung eines Wasserzurückhaltemittels, wie eines Polymeren, das Wasser absorbiert, oder in der Verwendung eines Materials, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann.

DE 37 11 549 A 1

ORIGINAL PATENT INCOMPLETE OR BAD:

COUNTRY: DE DOC NUMBER: 3711549 KIND: A1

- ☒ MISSING FRONTPAGE
- ☐ NO DRAWINGS
- ☐ MISSING PAGE(S)
- ☐ BAD ORIGINAL
- ☐ DIVERSE
-

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines leichtgewichtigen Calciumsilicat-Gegenstands, dadurch gekennzeichnet, daß man 100 Gew.-Teile Calciumsilicat, 1 bis 15 Gew.-Teile eines Materials, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, 1 bis 30 Gew.-Teile Verstärkungsfasern und 1 bis 40 Gew.-Teile Bindemittel in Wasser unter Bildung eines wäßrigen Gemisches vermischt, das Gemisch zu der gewünschten Form verformt und das geformte Gemisch trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material, das bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, ein Expansionsmittel ist, ausgewählt aus der Gruppe eines Mittels des K-Typs, eines Mittels des M-Typs und eines Mittels des S-Typs, welche in der ACI-Klassifikation definiert sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel, welches bei der Umsetzung mit Wasser einen Ettringit bilden kann, ausgewählt wird aus der Gruppe Calciumsulfoaluminatklinker, einem Gemisch aus Calciumsulfoaluminatklinker und Gips und einem Gemisch aus Aluminatklinker und Gips.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, ein Calciumsulfoaluminatklinker, welcher  $3 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  enthält, umfaßt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, ein Gemisch aus Hochofenschlacke oder einem Aluminiumhydroxid enthaltenden Material, Gips und gebranntem Kalk oder gelöschtem Kalk enthält.
6. Verfahren zur Herstellung eines leichtgewichtigen Calciumsilicat-Gegenstands, dadurch gekennzeichnet, daß man 100 Gew.-Teile Calciumsilicat, 1 bis 20 Gew.-Teile Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, welches 0,01 bis 20 Gew.-% eines Wasserzurückhaltemittels enthält, und 1 bis 30 Gew.-Teile Verstärkungsfasern in Wasser unter Bildung eines wäßrigen Gemisches vermischt, das Gemisch zu der gewünschten Form verformt und den geformten Gegenstand trocknet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserzurückhaltemittel ein wasserabsorbierendes Polymeres ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserzurückhaltemittel ausgewählt wird aus der Gruppe Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Natriumpolyacrylat und Polyethylenoxid.
9. Leichtgewichtiger Calciumsilicat-Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er 100 Gew.-Teile Calciumsilicat, 1 bis 20 Gew.-Teile Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, welches 0,01 bis 20 Gew.-% eines Wasserzurückhaltemittels enthält, und 1 bis 30 Gew.-Teile Verstärkungsfasern enthält.
10. Calciumsilicat-Gegenstand nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserzurückhaltemittel ein Polymeres ist, welches Wasser absorbiert.
11. Calciumsilicat-Gegenstand nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserzurückhaltemittel ausgewählt wird aus der Gruppe Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Natriumpolyacrylat und Polyethylenoxid.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen leichtgewichtigen Calciumsilicat-Gegenstand bzw. einen Calciumsilicat-Gegenstand mit leichtem Gewicht, der eine hohe mechanische Festigkeit aufweist. Die Erfindung betrifft insbesondere einen Calciumsilicat-Gegenstand mit leichtem Gewicht, hoher mechanischer Festigkeit, hoher Hitzebeständigkeit und hoher Dimensionsstabilität, welcher, wie Holz, leicht verarbeitet werden kann.

Calciumsilicat ist ein leichtes und wärmestabiles Material. Es werden daher im Handel verschiedene Calciumsilicat-Gegenstände, die diese Eigenschaften aufweisen, verkauft. Beispiele solcher Gegenstände sind Wärmeisolationsplatten bzw. -bretter, bei denen die Eigenschaft des leichten Gewichts ausgenutzt wird, und eine feuerfeste Calciumsilicatplatte, wo die Hitzebeständigkeitseigenschaften ausgenutzt werden. Von beiden Gegenständen werden in der Industrie große Mengen produziert. Die Wärme- bzw. Hitzeisolationsplatte besitzt eine Schüttdichte von unter  $0,3 \text{ g/cm}^3$ , während die feuerfeste Platte eine Schüttdichte über  $0,7 \text{ g/cm}^3$  aufweist. Es sind daher Calciumsilicat-Gegenstände mit einer Schüttdichte im Bereich von  $0,3$  bis  $0,7 \text{ g/cm}^3$  im Handel nur schwer erhältlich.

Die Schüttdichte von  $0,3$  bis  $0,7 \text{ g/cm}^3$  ist fast die gleiche wie die von natürlichem Holz. Man hat daher vorgeschlagen, synthetisches Holz unter Verwendung von Calciumsilicat, wie es im folgenden erläutert wird, herzustellen.

(1) In der japanischen Patentpublikation 54(1979)-1 60 428 wird ein Calciumsilicat-Gegenstand hergestellt, der durch Verformung eines wäßrigen Gemisches aus 100 Gew.-Teilen Calciumsilicathydrat, 10 bis 150 Gew.-Teilen hydraulischem Gips, 5 bis 30 Gew.-Teilen Polymeremulsion, einem Ausflockungsmittel für die Polymeremulsion, Wasser und Verstärkungsfasern und Trocknen des verformten Gemisches hergestellt worden ist.

(2) In der japanischen veröffentlichten Patentanmeldung 60(1985)-2 46 251 wird ein Calciumsilicat-Gegenstand beschrieben, welcher durch Verformen eines wäßrigen Gemisches aus 100 Gew.-Teilen Calciumsilicathydrat, 5 bis 30 Gew.-Teilen (als Feststoffgehalt) eines Carboxyl enthaltenden Styrol-Butadien-Copolymer-Latex, einem kationischen polymeren Ausflockungsmittel und Wasser und Trocknen des verformten Gegenstands hergestellt worden ist.

(3) In der japanischen Patentpublikation 61(1986)-17 462 wird ein Calciumsilicat-Gegenstand beschrieben, welcher durch Verformen eines wäßrigen Gemisches aus 100 Gew.-Teilen (als Feststoffgehalt) Calciumsilicathydrat, 5 bis 50 Gew.-Teilen (als Feststoffgehalt) einer Polymeremulsion, die durch Polymerisation eines hydropho-

ben ethylenisch ungesättigten Monomeren in Abwesenheit eines Emulgiermittels hergestellt worden ist, und 0,05 bis 15 Gew.-Teilen Ausflockungsmittel und Trocknen des geformten Gemisches hergestellt worden ist.

(4) In der japanischen Patentanmeldung 60(1985)-2 61 311, die im Namen der Anmelderin der vorliegenden Anmeldung eingereicht wurde, wird ein Calciumsilicat beschrieben, welches 100 Gew.-Teile Calciumsilicathydrat, 1 bis 30 Gew.-Teile Verstärkungsfasern, 1 bis 40 Gew.-Teile Latex und 0,1 bis 5 Gew.-Teile Dispersionsmittel enthält.

Die in der Vergangenheit vorgeschlagenen Calciumsilicat-Gegenstände besitzen einige Nachteile. Beispiele für die Nachteile werden im folgenden aufgeführt.

Der Calciumsilicat-Gegenstand von (1) besitzt keine zufriedenstellende mechanische Festigkeit. Beispielsweise wird in der Anmeldung angegeben, daß die Biegefestigkeit des Gegenstands mit einer Schüttdichte von 0,5 g/cm<sup>3</sup> höchstens ungefähr 100 kgf/cm<sup>3</sup> beträgt. Dieser Gegenstand besitzt keine zufriedenstellende Wasserbeständigkeit, da er eine große Menge an hydraulischem Gips enthält. Die Einarbeitung von hydraulischem Gips in einer so großen Menge bringt weitere Nachteile mit sich, wie die Sicherheit, Wärmebeständigkeit und Dimensionsstabilität. Genauer gesagt kann ein Calciumsilicat-Gegenstand, welcher eine große Menge an hydraulischem Gips enthält, toxisches Schwefeldioxid durch Zersetzung des Gips bilden, wenn er bei hohen Temperaturen, wie 800 bis 1000°C, gehalten wird oder er schrumpft in seinen Dimensionen, wenn das Hydratwasser freigesetzt wird, wenn er bei 100 bis 500°C gehalten wird.

Der Calciumsilicat-Gegenstand von (2), oben, soll die Schwierigkeiten beseitigen, die dem Calciumsilicat-Gegenstand von (1), oben, inhärent sind, wie eine nichtzufriedenstellende Wasserbeständigkeit, die Sicherheit, die Wärmebeständigkeit und Dimensionsstabilität. Hinsichtlich der mechanischen Festigkeit des entstehenden Gegenstands stellt man jedoch praktisch keine Verbesserung fest. Beispielsweise folgt aus den Beispielen der Anmeldung, daß die Biegefestigkeit des Gegenstands mit einer Schüttdichte von 0,5 g/cm<sup>3</sup> höchstens einen Wert im Bereich von 40 bis 110 kgf/cm<sup>3</sup> aufweist. Wird eine große Menge eines solchen Latex, wie ein Styrol-Butadien-Copolymer-Latex, verwendet, so ist dies vom Standpunkt der Wärmebeständigkeit unvorteilhaft, da der Styrol-Butadien-Copolymer-Latex eine hohe Verbrennungsenthalpie aufweist und der Styrolgehalt manchmal schwarzen Rauch oder einen schlechten Geruch verursacht.

Der Calciumsilicat-Gegenstand von (3), oben, soll die Schwierigkeiten beseitigen, die den Calciumsilicat-Gegenständen innewohnen, bezüglich der Wasserbeständigkeit und der mechanischen Festigkeit. Es wurde die mechanische Festigkeit des Calciumsilicat-Gegenstands in solchem Ausmaß verbessert, daß die Biegefestigkeit des Gegenstands mit einer Schüttdichte von 0,44 bis 0,48 g/cm<sup>3</sup> 130 bis 150 kgf/cm<sup>3</sup> beträgt. Jedoch besitzt der entstehende Gegenstand keine zufriedenstellende Wärmebeständigkeit, da eine Polymeremulsion in großer Menge, wie in einer Menge von 30 Gew.-Teilen (als Feststoffgehalt), in den Gegenstand eingearbeitet wurde.

Der Calciumsilicat-Gegenstand von (4), oben, soll die Schwierigkeiten beseitigen, die den Calciumsilicat-Gegenständen von (1) und (2), oben, innewohnen. Die mechanische Festigkeit des Calciumsilicat-Gegenstands wurde in solchem Ausmaß verbessert, daß die Biegefestigkeit des Gegenstands mit einer Schüttdichte von 0,5 g/cm<sup>3</sup> ungefähr 120 kgf/cm<sup>3</sup> beträgt. Es besteht jedoch ein weiterer Bedarf, die mechanische Festigkeit zu verbessern.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten leichtgewichtigen Calciumsilicat-Gegenstand bzw. -Artikel mit zufriedenstellenden Eigenschaften, wie hoher Wärmebeständigkeit und hoher mechanischer Festigkeit, zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß soll ein verbesserter Calciumsilicat-Gegenstand zur Verfügung gestellt werden, welcher als wärmebeständiges Baumaterial von Wert ist.

Erfindungsgemäß soll ein verbesserter Calciumsilicat-Gegenstand zur Verfügung gestellt werden, welcher als synthetisches Holz verwendet werden kann.

Erfindungsgemäß soll ein verbesserter Calciumsilicat-Gegenstand mit hoher Schüttdichte von 0,3 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup> und hoher mechanischer Festigkeit zur Verfügung gestellt werden.

Erfindungsgemäß soll ein verbesserter Calciumsilicat-Gegenstand zur Verfügung gestellt werden, welcher als Baumaterial verwendet werden kann, der kaum toxische Gase, wie SO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>, freisetzt, wenn er auf hohe Temperaturen erhitzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines leichtgewichtigen Calciumsilicat-Gegenstands, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 100 Gew.-Teile Calciumsilicat, 1 bis 15 Gew.-Teile eines Materials, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, 1 bis 30 Gew.-Teile Verstärkungsfasern und 1 bis 40 Gew.-Teile Polymerbindemittel in Wasser unter Bildung eines wäßrigen Gemisches vermischt, das Gemisch in die gewünschte Form verformt und das verformte Gemisch trocknet.

Die Zugabe eines Materials, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, zu der wäßrigen Mischung vor der Verformung und dem Trocknen dient dazu, die mechanische Festigkeit des entstehenden Gegenstands zu verbessern.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren für die Herstellung eines leichtgewichtigen Calciumsilicat-Gegenstands, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 100 Gew.-Teile Calciumsilicat, 1 bis 20 Gew.-Teile Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, welches 0,01 bis 20 Gew.-% eines Wasserzurückhaltemittels enthält, und 1 bis 30 Gew.-Teile Verstärkungsfasern in Wasser unter Bildung eines wäßrigen Gemisches vermischt, das Gemisch zu der gewünschten Form verformt und das verformte Gemisch trocknet.

Die Verwendung eines Wasserretentionsmittels bzw. Wasserzurückhaltemittels zusammen mit der Ethylen-Vinylacetat-Emulsion ist wirksam, um einen Calciumsilicat-Gegenstand herzustellen, welcher verbesserte mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein leichtgewichtiger Calciumsilicat-Gegenstand, welcher 100 Gew.-Teile Calciumsilicat, 1 bis 20 Gew.-Teile Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, welches 0,01 bis 20 Gew.-% eines Wasserzurückhaltemittels enthält, und 1 bis 30 Gew.-Teile Verstärkungsfasern enthält.

Die Verwendung von Ethylen-Vinylacetat zusammen mit dem Wasserzurückhaltemittel bei der Stufe für die Herstellung des wäßrigen Gemisches aus den verschiedenen Komponenten vor der Verformung des wäßrigen Gemisches ist sehr günstig, da das Wasserzurückhaltemittel dazu dient, die Verdampfung von Wasser aus dem Teil der Polymeremulsion zu verzögern. Dementsprechend bildet das Polymere auf dem geformten Produkt einen stabilen Bindemittelfilm.

Bevorzugte Beispiele für Calciumsilicat, die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Artikels verwendet werden können, sind Tobermorit und Xonotlit, welche aus Kalk, Silicat und Wasser nach einem hydrothermischen Kristallisationsverfahren hergestellt werden können. Bei der Herstellung des Calciumsilicat-Gegenstands kann das Calciumsilicat in Form einer Calciumsilicat-Aufschlämmung, bevorzugt einer wäßrigen Calciumsilicat-hydrat-Aufschlämmung, verwendet werden. Beispiele für Kalkmaterialien sind gebrannter Kalk oder gelöschter Kalk. Beispiele für Silicatmaterialien sind siliciumhaltige Steine, siliciumhaltiger Sand und Ferrosiliciumstaub. Diese Materialien werden in Form eines feinen Pulvers verwendet.

Bei der Herstellung des Calciumsilicats werden das Kalkmaterial, das Silicatmaterial und Wasser in den vorgegebenen Verhältnissen vermischt und in eine wäßrige Calciumsilicathydrat-Aufschlämmung (die im folgenden einfach als Calciumsilicat-Aufschlämmung bezeichnet wird), im allgemeinen durch ein hydrothermisches Kristallisationsverfahren, in einen Autoklaven überführt. Das Verhältnis zwischen dem Kalkmaterial und dem Silicatmaterial variiert mit der Natur des gewünschten Calciumsilicats, der Natur der Ausgangsmaterialien, etc. Beispielsweise kann Xonotlit ( $6 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) aus einem Gemisch des Kalkmaterials und Silicatmaterials, welches  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  in einem Molverhältnis von 1/1 enthält, hergestellt werden. Wasser kann in einer Menge von dem 5- bis 15fachen, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Kalkmaterial und Silicatmaterial, verwendet werden. Das Gemisch aus Kalkmaterial, Silicatmaterial und Wasser in dem vorbestimmten Verhältnis wird dann in einen Autoklaven gegeben und einer hydrothermischen Kristallisationsreaktion bei 150 bis 250°C während 1 bis 24 Stunden in dem Autoklaven unterworfen. Die Reaktion erfolgt mit kontinuierlichem oder periodischem Rühren. Man erhält so eine Calciumsilicat-Aufschlämmung.

Die Calciumsilicat-Aufschlämmung wird dann mit den Verstärkungsfasern, dem Latex und bevorzugt einem Material, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, vermischt.

Beispiele für Verstärkungsfasern sind Fasern aus anorganischen Materialien, wie Glasfasern und Kohlenstofffasern, und Fasern aus organischen Polymeren, wie Fasern aus Nylon (d. h. Polyamid), Polypropylen, Rayon und Vinyon (d. h. Polyvinylalkohol). Die Verstärkungsfasern können einzeln oder im Gemisch aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Fasern verwendet werden. Die Verstärkungsfasern dienen dazu, die mechanische Festigkeit und die Elastizität des entstehenden Gegenstands zu verbessern, und weiterhin verbessern sie die Kompatibilität von Calciumsilicat und Latex in der Aufschlämmung im Verlaufe der Herstellung, wodurch die Filtration und die Trennung unter Druck bei der Entwässerung und die Formung des geformten Produkts verbessert werden. Vom Standpunkt der leichten Verarbeitbarkeit, der Wasserbeständigkeit, der Wärmebeständigkeit werden die Verstärkungsfasern in einer Menge von im allgemeinen 1 bis 30 Gew.-Teilen, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teilen Calciumsilicat verwendet.

Das polymere Bindemittel wird im allgemeinen in Form eines Latex zugegeben. Der Latex kann dem Lösungstyp oder dem Emulsionstyp angehören. Beispiele für den Latex sind Latices aus Ethylen-Vinylacetat, Styrol-Butadien-Copolymeren, Acrylnitril-Butadien-Copolymeren, Butadien-(Homo)-polymeren, Methylmethacrylat-Butadien-Copolymeren, Homopolymeren und Copolymeren von Isopren und Ethylen-Propylen. Der Latex dient dazu, benachbarte Calciumsilicateinheiten miteinander fest zu verbinden und/oder die Verstärkungsfasern mit dem Calciumsilicat fest zu verbinden. Durch die Verwendung eines Latex bei der Herstellung des Calciumsilicat-Gegenstands bildet der entstehende Gegenstand weniger Staub, wenn er geschnitten wird, und die in ihn eingeführten Nägel halten besser. Der Latex wird in einer Menge von im allgemeinen 1 bis 40 Gew.-Teilen, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teilen Calciumsilicat verwendet. Wenn die Menge an Latex zu klein ist, besitzt der entstehende Gegenstand eine schlechte Verarbeitbarkeit und eine schlechte mechanische Festigkeit. Wenn die Menge an Latex zu groß ist, zeigt der entstehende Gegenstand eine schlechte Wärmebeständigkeit.

Die Ethylen-Vinylacetat-Emulsion wird bevorzugt zusammen mit einem Wasserzurückhalte- bzw. Wasserretentionsmittel verwendet.

Beispiele für Wasserzurückhaltemittel sind Cellulosederivate, wie Methylcellulose und Carboxymethylcellulose, und wasserabsorbierende Polymere, wie Polyvinylalkohol, Poly(natriumacrylat) und Polyethylenoxid. Die Verwendung eines Wasserzurückhaltemittels zusammen mit dem Polymeren, wie dem Ethylen-Vinylacetat in Form einer Emulsion, ist wirksam, um die Wasserverdampfung aus der Emulsion zu verhindern, wenn der geformte Gegenstand getrocknet wird. Dadurch wird der polymere Film weniger bei der Trocknungsstufe beschädigt, so daß der Calciumsilicat-Gegenstand eine verbesserte mechanische Festigkeit und Wasserbeständigkeit besitzt. Das Wasserzurückhaltemittel kann im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teilen Polymerbindemittel, wie Ethylen-Vinylacetat, verwendet werden.

Bei der Verwendung von Ethylen-Vinylacetat als Bindemittel gibt der entstehende Gegenstand kaum, wenn er geschnitten wird, Staub frei. Außerdem zeigt der entstehende Gegenstand eine hohe Fixierung für Nägel oder andere Materialien, die in ihn eingeführt werden.

Zusammen mit dem Polymerlatex kann man einen oder mehrere Zusatzstoffe zur Verbesserung der Eigenschaften des Latex, beispielsweise ein Vulkanisationsmittel des Schwefeltyps, ein Vulkanisationsmittel des Nichtschwefeltyps und ein Mittel zur Beschleunigung der Fusion, verwenden. Die physikalischen Eigenschaften des entstehenden Gegenstands, wie seine Oberflächenhärte, die Elastizität, die Fixierung von Nägeln, werden durch die Zugabe solcher Zusatzstoffe verbessert.

Man kann verschiedene Arten von Materialien, welche bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden, bei der

**BAD ORIGINAL**

vorliegenden Erfindung verwenden. Beispiele sind die folgenden:

- (1) ein Expansionsmittel (oder ein expandierender Zusatzstoff), ausgewählt aus der Gruppe eines Mittels des K-Typs, eines Mittels des M-Typs und eines Mittels des S-Typs, welche in der ACI(American Cement Institute)-Klassifikation definiert sind; 5
- (2) Calciumsulfoaluminatklinker, ein Gemisch aus Calciumsulfoaluminatklinker und Gips oder ein Gemisch aus Aluminatklinker und Gips;
- (3) ein Gemisch aus a) Hochofenschlacke oder Aluminiumhydroxid enthaltendem Material, b) Gips und c) gebranntem Kalk oder gelöschtem Kalk; und
- (4) ein Gemisch aus Aluminiumoxidzement und Gips. 10

Das obige Material kann bei der Umsetzung mit Wasser nadelförmige Ettringitkristalle ( $3 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ ) im Verlauf der Herstellung des Calciumsilicat-Gegenstands bilden, insbesondere bei einer Stufe, bei der die Calciumsilicat-Aufschlammung, die Verstärkungsfasern, der Latex, usw. vermischt werden, bei einer Stufe, bei der unter Bildung des geformten Gegenstands filtriert und entwässert wird und/oder bei einer Stufe, bei der der geformte Gegenstand gebildet wird. Die geformten Ettringitkristalle dienen dazu, die Festigkeit des entstehenden Calciumsilicat-Gegenstands durch Verkräuselung der Nadelkristalle miteinander und Expansion der Kristalle zu erhöhen. Die Formung von Ettringit dient weiterhin dazu, das Schrumpfen bei der Trocknungsstufe zu erniedrigen, so daß der entstehende Gegenstand gegenüber dem Brechen, welches durch Trennung eines Teils in Form von Schichten verursacht wird, beständiger ist, und außerdem wird die Produktivität des gewünschten Gegenstands verbessert. Das Material, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, wird in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen Calciumsilicat verwendet. Wird eine übermäßig große Menge an solchem Material verwendet, zeigt der entstehende Gegenstand eine schlechte Verarbeitbarkeit wie auch niedrige mechanische Festigkeit. 15

Portland-Zement enthält ebenfalls den wirksamen Bestandteil von Aluminatklinker, d. h. Calciumaluminat ( $3 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ). Dementsprechend bildet Portland-Zement Ettringit in Anwesenheit von Gips. Jedoch bildet Portland-Zement ebenfalls freies  $\text{Ca(OH)}_2$  durch eine Hydrationsreaktion der anderen Bestandteile von ihm, wie  $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , so daß der entstehende Gegenstand einen hohen pH aufweist, was nachteilig ist. Da Portland-Zement nur eine geringe Menge an Calciumaluminat enthält, ist die Wirkung, welche durch die Bildung des Ettringits hervorgerufen wird, nicht groß, selbst wenn eine große Menge an Portland-Zement eingearbeitet wird. Dementsprechend ist die Zugabe von Portland-Zement vom Standpunkt der Verbesserung der mechanischen Festigkeit des entstehenden Gegenstands nicht vorteilhaft. 20

Zusätzlich zu den obenerwähnten Materialien können andere Zusatzstoffe, wie ein Dispersionsmittel und ein Filtrationshilfsmittel, in das Calciumsilicat-Gemisch für die Herstellung des Calciumsilicat-Gegenstands eingearbeitet werden. 25

Das Verfahren für das Vermischen der Ausgangsmaterialien, wie der Calciumsilicat-Aufschlammung, der Verstärkungsfasern, dem Latex, dem Material, welches bei der Umsetzung mit Wasser Ettringit bilden kann, etc., kann unter Verwendung an sich bekannter Mischeinrichtungen, wie einer Knetvorrichtung, erfolgen. Man kann irgendeine Mischvorrichtung verwenden, solange die Vorrichtung eine Aufschlammung ergibt, in der die zugegebenen Materialien homogen dispergiert sind. Die homogen dispergierte Aufschlammung wird dann zu der gewünschten Form verformt. Bei der Durchführung des Formungsverfahrens kann die Aufschlammung in eine Form gegeben werden und unter Druck entwässert werden. Man kann irgendein bekanntes Verfahren in Abhängigkeit von dem Zweck und der beabsichtigten Verwendung des gewünschten Gegenstandes verwenden. 30

Das geformte Produkt wird getrocknet, wobei man den gewünschten Calciumsilicat-Gegenstand erhält. Hinsichtlich der Trocknungstemperatur des geformten Produktes gibt es keine besondere Beschränkung. Eine Temperatur im Bereich von im allgemeinen 100 bis 180°C, bevorzugt 120 bis 160°C, wird verwendet. Im Falle der Verwendung eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren im Zusammenhang mit dem Wasserzurückhaltendmittel als Bindemittel liegt die Temperatur für das Trocknen im allgemeinen im Bereich von 60 bis 160°C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 140°C. 35

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. In den Beispielen erfolgt die Bewertung des erhaltenen Calciumsilicat-Gegenstands entsprechend den folgenden Testverfahren: 40

- (1) Biegefestigkeit: entsprechend JIS (Japanese Industrial Standard) A 1408;
- (2) Verarbeitbarkeit bei der Weiterverarbeitung: diese wird gemäß üblichen Verarbeitungsverfahren mit Holz, nämlich Planieren des Holzes, Einhämmern von Nägeln in das Holz und dem Sägen von Holz, beurteilt; 45
- (3) Schrumpfung in getrocknetem Zustand: diese wird bestimmt, indem man die Dicke des Gegenstands, der unter Druck hergestellt wurde, mißt und indem man die Dicke des getrockneten Gegenstands mißt; und
- (4) Unverbrennbarkeitstest: definiert von dem Official Notice of Ministry of Construction of Japan. 50

Der Unverbrennbarkeitstest kann wie folgt zusammengefaßt werden. 55

Bei dem Test wird ein Teststück in einen Heizofen, der bei 740 bis 760°C gehalten wird, während 20 min gegeben, und die Erhöhung der Temperatur (welche durch die Verbrennung des Teststückes verursacht wird) im Inneren des Ofens von dem Zeitpunkt der Zugabe des Teststückes und nach 20 min wird gemessen. Solange die Temperaturerhöhung nicht über 50°C liegt, wird das Material als unverbrennbares Material akzeptiert. 60

kgf = kp

## Beispiel 1

Siliciumdioxidpulver und gelöschter Kalk werden in einem Molverhältnis von 1 : 1 ( $\text{SiO}_2$  :  $\text{CaO}$ ) vermischt. Zu dem entstehenden Gemisch gibt man Wasser in einer Menge des zehnfachen Gesamtgewichts aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$ . Das Gemisch wird 5 Stunden unter Rühren in einem Autokalven auf  $210^\circ\text{C}$  bei einem Druck von  $19\text{ kg/cm}^2$  erhitzt, wobei die hydrothermische Kristallisationsreaktion abläuft. Die entstehende Calciumsilicathydrataufschlammung wird mit 5 Gewichtsteilen (als Feststoffgehalt) Styrol-Butadien-Latex (LX-416, Handelsprodukt von Nippon Geon Co., Ltd.), 3 Gewichtsteilen eines Dispersionsmittels vom Oxycarboxylattyp (PARIC # 1, Handelsprodukt von Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.) und 2,5 Gewichtsteilen eines Expansionsmittels (Hauptbestandteil:  $3\text{ CaO} \cdot 3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , CSA # 20, Handelsprodukt von Denki Kagaku Kogyo K.K.) pro 100 Gewichtsteile Feststoffgehalt der Calciumsilicathydrataufschlammung vermischt. Das Gemisch wird weiter mit 7 Gewichtsteilen Glasfasern (CS-12-GYD, Nitto Boseki Co., Ltd.) vermischt.

Die entstehende zusammengesetzte Aufschlammung wird in eine Form ( $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ ) gegeben und bei  $30\text{ kp/cm}^2$  entwässert. Das entwässerte Produkt wird 16 Stunden bei  $120^\circ\text{C}$  unter Bildung eines Calciumsilicatgegenstands getrocknet.

Die Ergebnisse der Untersuchung des Gegenstands sind in Tabelle I angegeben.

## Beispiele 2 und 3

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Ausnahme, daß das Expansionsmittel in Mengen von 5,0 Gewichtsteilen bzw. 10,0 Gewichtsteilen zur Herstellung der Calciumsilicatgegenstände der Beispiele 2 und 3 verwendet wurde.

Die Ergebnisse der Bewertung der Gegenstände sind in Tabelle I angegeben.

## Vergleichsbeispiel 1

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Ausnahme, daß kein Expansionsmittel verwendet wird. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand.

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle I angegeben.

## Vergleichsbeispiel 2

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Ausnahme, daß das Expansionsmittel in einer Menge von 20,0 Gewichtsteilen verwendet wird. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand.

Die Ergebnisse der Bewertung des Gegenstands sind in Tabelle I angegeben.

## Vergleichsbeispiel 3

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben mit der Ausnahme, daß das Expansionsmittel durch normalen Portland-Zement in einer Menge von 2,5 Gewichtsteilen ersetzt wurde. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand.

Die Ergebnisse der Bewertung des Gegenstands sind in Tabelle I angegeben.

## Vergleichsbeispiel 4

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Ausnahme, daß das Expansionsmittel durch Aluminiumoxidzement (ALUMINA CEMENT # 1, Handelsprodukt von Asahi Glass Co., Ltd.) in einer Menge von 2,5 Gewichtsteilen ersetzt wurde. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand.

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle I angegeben.

## Vergleichsbeispiel 5

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben mit der Ausnahme, daß das Expansionsmittel durch ein Expansionsmittel des Nichtettringit-Typs ersetzt wurde, nämlich durch EXPAN (Handelsprodukt von Onoda Cement Co., Ltd.) in einer Menge von 2,5 Gewichtsteilen. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand.

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle I angegeben.

## Vergleichsbeispiel 6

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Ausnahme, daß das Expansionsmittel durch  $\alpha$ -hemihydratisierten Gips in einer Menge von 2,5 Gewichtsteilen ersetzt wurde. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand.

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	Schüttdichte (g/cm <sup>3</sup> )	Biegefestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	Schrumpfung beim Trocknen (%)	Verarbeitbarkeit bei der Weiterverarbeitung	
Beispiel					5
1	0,49	151	4,5	AA	
2	0,49	160	4,3	AA	10
3	0,51	159	4,1	AA	
Vergl.-Beispiel					
1	0,50	125	11,3	AA	
2	0,50	130	4,0	BB	
3	0,48	97	8,6	BB	15
4	0,51	92	9,8	BB	
5	0,52	104	7,5	AA	
6	0,50	100	10,8	AA	
Bemerkungen: AA bedeutet "ausgezeichnet". BB bedeutet "praktisch annehmbar".					20

## Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß das Expansionsmittel durch ein zerkleinertes Gemisch (Blaine-spezifische-Oberfläche: 5000 cm<sup>2</sup>/g) aus Aluminatklinker, welches 20% 3 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mit der im folgenden angegebenen Zusammensetzung) enthält, und Gipsdihydrat (vermischt, so daß es SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3 beträgt) in einer Menge von 2,5 Gewichtsteilen ersetzt wurde. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand. 25

Zusammensetzung des Aluminatklinkers (Gew.-%): Glühverlust: 0,2%, unlösliches Material: 0,1%, SiO<sub>2</sub>: 21,3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 8,4%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1,3%, CaO: 67,1%, MgO: 0,4%, SO<sub>3</sub>: 0,3%, Gesamt: 99,1%. 30

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle II angegeben.

## Vergleichsbeispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß das Expansionsmittel durch den gleichen zerkleinerten Aluminatklinker, welcher 20% 3 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Blaine-spezifische-Oberfläche: 5000 cm<sup>2</sup>/g) wie in Beispiel 4 in einer Menge von 2,5 Gewichtsteilen ersetzt wurde. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand. 35

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle II angegeben. 40

Tabelle II

	Schüttdichte (g/cm <sup>3</sup> )	Biegefestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	Schrumpfung beim Trocknen (%)	Verarbeitbarkeit bei der Weiterverarbeitung	
Beispiel 4	0,50	155	6,7	AA	
Vergl.-Beispiel 7	0,49	95	8,0	AA	45
Bemerkung: AA bedeutet "ausgezeichnet".					50

## Beispiele 5 und 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß das Expansionsmittel durch zerkleinerte Calciumsulfoaluminatklinker der folgenden Zusammensetzungen ersetzt wurde (Blaine-spezifische-Oberfläche: 5000 cm<sup>2</sup>/g). Man verwendete 2,5 Gewichtsteile. Man erhält die Calciumsilicatgegenstände der Beispiele 5 und 6. 55

Zusammensetzung des Calciumsulfoaluminatklinkers des Beispiels 5 (Gew.-%): Glühverlust: 0,3%, unlösliches Material: 0,1%, SiO<sub>2</sub>: 5,2%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 47,1%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,1%, CaO: 35,8%, MgO: 0,1%, SO<sub>3</sub>: 10,8%, Gesamt: 99,5%.

Zusammensetzung des Calciumsulfoaluminatklinkers des Beispiels 6 (Gew.-%): Glühverlust: 0,4%, unlösliches Material: 0,1%, SiO<sub>2</sub>: 23,9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 14,8%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,4%, CaO: 50,8%, MgO: 0,1%, SO<sub>3</sub>: 9,3%, Gesamt: 99,8%. 60

Die Ergebnisse der Bewertung des Gegenstands sind in Tabelle III angegeben. 65



Tabelle III

	Schüttdichte (g/cm <sup>3</sup> )	Biegefestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	Schrumpfung beim Trocknen (%)	Verarbeitbarkeit bei der Weiterverarbeitung
Beispiel 5	0,52	180	4,0	AA
Beispiel 6	0,50	168	5,0	AA

Bemerkung: AA bedeutet "ausgezeichnet".

## Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß das Expansionsmittel durch ein Gemisch aus 2 Gewichtsteilen einer Hochofenschlacke (POWERMENT, Handelsprodukt von Ube Industries, Ltd.), 1 Gewichtsteil Gipsdihydrat und 0,5 Gewichtsteile gelöschtem Kalk (SPECIAL-# S, Handelsprodukt von Nihon Sekkai Kogyosho Co., Ltd.) ersetzt wurde. Es wurde ein Calciumsilicatgegenstand erhalten.

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

	Schüttdichte (g/cm <sup>3</sup> )	Biegefestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	Schrumpfung beim Trocknen (%)	Verarbeitbarkeit bei der Weiterverarbeitung
Beispiel 7	0,48	148	6,7	AA

Bemerkung: AA bedeutet "ausgezeichnet".

## Beispiel 8

Siliciumdioxidpulver und gelöschter Kalk werden vermischt, so daß ein Molverhältnis von 1 : 1 (SiO<sub>2</sub> : CaO) erhalten wird. Zu dem entstehenden Gemisch gibt man Wasser in einer Menge des zehnfachen Gesamtgewichts von SiO<sub>2</sub> und CaO. In einem Autoklaven wird das Gemisch unter Rühren 5 Stunden lang auf 210°C unter einem Druck von 19 kp/cm<sup>2</sup> erhitzt, wobei die hydrothermische Kristallisationsreaktion abläuft. Die entstehende Calciumsilicathydrataufschlammung wird mit 5 Gewichtsteilen (als Ethylenvinylacetat-Feststoffgehalt) einer Ethylenvinylacetatemulsion (POLYSOL M-200, Handelsprodukt von Showa Polymer Co., Ltd.), welche 10 Gew.-% Methylcellulose (METHOLOSE 90SH-4000, Handelsprodukt von Shinetsu Chemical Industry Co., Ltd.) pro 100 Gewichtsteilen Feststoffgehalt der Calciumsilicathydrataufschlammung enthält, vermischt. Das Gemisch wird weiter mit 7 Gewichtsteilen Glasfasern (CS-12-GYD, Nitto Boseki Co., Ltd.) vermischt.

Die entstehende zusammengesetzte Aufschlammung wird in eine Form (30 cm × 30 cm) gegeben und bei 30 kp/cm<sup>2</sup> entwässert. Das entwässerte Produkt wird 9 Stunden bei 120°C getrocknet, wobei man einen Calciumsilicatgegenstand erhält.

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle V angegeben.

## Beispiele 9 und 10

Das Verfahren von Beispiel 8 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß der Methylcellulosegehalt von 10 Gew.-% zu 0,2 Gew.-% bzw. 2 Gew.-% geändert wurde. Man erhält die Calciumsilicatgegenstände der Beispiele 9 bzw. 10.

Die Ergebnisse der Prüfung der Gegenstände sind in Tabelle V angegeben.

## Vergleichsbeispiel 8

Das Verfahren von Beispiel 8 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß keine Methylcellulose zugegeben wird. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand.

Die Ergebnisse der Bewertung des Gegenstands sind in Tabelle V angegeben.

## Vergleichsbeispiel 9

Das Verfahren von Beispiel 8 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß der Methylcellulosegehalt von 10 Gew.-% zu 25 Gew.-% geändert wurde. Man erhält einen Calciumsilicatgegenstand.

Die Ergebnisse der Prüfung des Gegenstands sind in Tabelle V angegeben.

Tabelle V

	Schüttdichte (g/cm <sup>3</sup> )	Biege- festigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	Unbrenn- barkeit (°C)	Schrumpfung beim Trocknen (%)	Verarbeit- barkeit bei der Weiter- verarbeitg.	5
Beispiel						
8	0,50	150	41	3,4	AA	10
9	0,49	130	38	3,0	AA	
10	0,50	142	39	3,1	AA	
Vergl.-Bsp.						
8	0,49	97	38	2,9	AA	15
9	0,48	127	42	4,0	AA	

Bemerkung: AA bedeutet "ausgezeichnet".

## Beispiele 11 und 12

Das Verfahren von Beispiel 8 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß die Menge an Ethylvinylacetatemulsion zu 7,5 Gewichtsteilen bzw. 10,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Feststoffgehalt der Calciumsilicataufschlämmung geändert wurde. Man erhält die Calciumsilicatgegenstände der Beispiele 11 und 12.

Die Ergebnisse der Bewertung der Gegenstände sind in Tabelle VI angegeben.

## Vergleichsbeispiele 10, 11 und 12

Das Verfahren von Beispiel 8 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß die Ethylvinylacetatemulsion, welche Methylcellulose enthält, durch eine Styrolbutadiencopolymeremulsion (LX-416, Handelsprodukt von Nippon Geon Co., Ltd.), welche keine Methylcellulose enthält, in Mengen von 5 Gewichtsteilen, 7,5 Gewichtsteilen und 10 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Feststoffgehalt der Calciumsilicataufschlämmung ersetzt wurde. Man erhält die Calciumsilicatgegenstände der Vergleichsbeispiele 10, 11 bzw. 12.

Die Ergebnisse der Prüfung der Gegenstände sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

	Schüttdichte (g/cm <sup>3</sup> )	Biege- festigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )	Unbrenn- barkeit (°C)	Schrumpfung beim Trocknen (%)	Verarbeit- barkeit bei der Weiter- verarbeitg.	35
Beispiel						
11	0,48	156	43	3,5	AA	
12	0,47	161	50	3,7	AA	45
Vgl.-Beispiel						
10	0,48	123	49	7,2	AA	
11	0,49	131	68	7,9	AA	
12	0,48	135	100	8,0	AA	50

Bemerkung: AA bedeutet "ausgezeichnet".